

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 9 月 4 日 (04.09.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/073171 A1

(51) 国際特許分類⁷: G03G 9/087, C08G 63/85

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/02393

(22) 国際出願日: 2003 年 2 月 28 日 (28.02.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願2002-52978 2002 年 2 月 28 日 (28.02.2002) JP

特願2002-58511 2002 年 3 月 5 日 (05.03.2002) JP

特願2002-66409 2002 年 3 月 12 日 (12.03.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三洋化成工業株式会社 (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒605-0995 京都府 京都市 東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 Kyoto (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岸木 博志 (KISHIKI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒605-0995 京都府 京都市 東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP). 加藤 智久 (KATO, Tomohisa) [JP/JP]; 〒605-0995 京都府 京都市 東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP). 高

瀬 直樹 (TAKASE, Naoki) [JP/JP]; 〒605-0995 京都府 京都市 東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP). 山田 修司 (YAMADA, Syuji) [JP/JP]; 〒605-0995 京都府 京都市 東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP). 櫻井 陽子 (SAKURAI, Yoko) [JP/JP]; 〒605-0995 京都府 京都市 東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 安富 康男, 外 (YASUTOMI, Yasuo et al.); 〒532-0011 大阪府 大阪市 淀川区西中島 5 丁目 4 番 2 0 号 中央ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: TONER BINDERS

(54) 発明の名称: トナーバインダー

(57) Abstract: A toner binder for electrostatic image development which comprises a polyester resin synthesized by polycondensation, wherein the polyester resin is one formed in the presence of at least one titanium catalyst (A) selected from the group consisting of a titanium halide (A1), titanium diketone enolate (A2), titanium carboxylate (A3), titanyl carboxylate (A4), and titanyl carboxylate salt (A5). Also provided is a toner binder for electrostatic image development which comprises a polyester resin synthesized by polycondensation, wherein the polyester resin is one formed in the presence of at least one tin catalyst (B) selected from the group consisting of dioctyltin oxide (B1), monobutyltin oxide (B2), and dibutyltin oxide (B3), the compound (B3) having a tributyltin compound content of 250 ppm or lower.

(57) 要約: 重縮合ポリエステル樹脂からなる静電荷像現像用トナーバインダーであって、該ポリエステル樹脂が、ハロゲン化チタン (A1)、チタンジケトンエノレート (A2)、カルボン酸チタン (A3)、カルボン酸チタニル (A4)、及びカルボン酸チタニル塩 (A5) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種のチタン含有触媒 (A) の存在下に形成されてなるものである静電荷像現像用トナーバインダーを提供する。さらに、重縮合ポリエステル樹脂からなる静電荷像現像用トナーバインダーであって、該ポリエステル樹脂がジオクチルスズオキシド (B1)、モノブチルスズオキシド (B2)、及びジブチルスズオキシド (B3) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種のスズ含有触媒 (B) の存在下に形成されてなるものであり、(B3) 中のトリブチルスズ化合物の含有量が 250 ppm 以下である静電荷像現像用トナーバインダーを提供する。

WO 03/073171 A1

1

明細書

トナーバインダー

技術分野

- 5 本発明は電子写真、静電記録、静電印刷などに用いられる乾式トナー用のトナーバインダーに関する。

背景技術

- 乾式トナーに用いられるポリエステル系トナーバインダーはトナーとした場
10 合に、熱ロール温度が低くてもトナーが定着できること（低温定着性）と、高い熱ロール温度でもトナーが熱ロールに融着しないこと（耐ホットオフセット性）を両立し易く、特に低温定着性に優れることから使用量が増加傾向にある。

- 近年、電子写真、静電記録、静電印刷等が、広範囲に用いられ、従来よりも多様な環境条件下で使用されるようになり、従来のトナーを用いると、低温低湿度
15 の環境で使用された場合には、長時間の使用時に感光体の画質低下が生じやすくなる場合があった。従来技術のトナーバインダー（例えば、特開2002-148867号公報）では、トナーの諸特性を維持し、かつ画質低下を防止するのは困難であった。

20 発明の要約

- 本発明者らは、ポリエステル系トナーバインダーの優れた低温定着性と、耐ホットオフセット性を維持しつつ、低温低湿度条件下でも画質低下を生じないトナーバインダーを得ることを目的に鋭意検討した結果、特定の触媒の存在下に形成されたポリエステル樹脂を用いることで得られることを見出し、本発明に到達し
25 た。

すなわち本発明は、重縮合ポリエステル樹脂からなる静電荷像現像用トナーバインダーであって、該ポリエステル樹脂が、ハロゲン化チタン（A1）、チタンジケトンエノレート（A2）、カルボン酸チタン（A3）、カルボン酸チタニル（A4）、及びカルボン酸チタニル塩（A5）からなる群より選ばれる少なくとも

も1種のチタン含有触媒 (A) の存在下に形成されてなるものであることを特徴とする静電荷像現像用トナーバインダー; 並びに、重縮合ポリエステル樹脂からなる静電荷像現像用トナーバインダーであって、該ポリエステル樹脂がジオクチルスズオキシド (B 1)、モノブチルスズオキシド (B 2)、及びジブチルスズオキシド (B 3) からなる群より選ばれる少なくとも1種のスズ含有触媒 (B) の存在下に形成されてなるものであり、(B 3) 中のトリブチルスズ化合物の含有量が250 ppm以下であることを特徴とする静電荷像現像用トナーバインダー; である。

10 発明の詳細な開示

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明においては、上記チタン含有触媒 (A)、及び/又は、上記スズ含有触媒 (B) の存在下に形成されてなる重縮合ポリエステル樹脂を用いる。(A) と (B) は2種以上を併用してもよい。

15 (A) と (B) 以外の重合触媒、例えば酢酸亜鉛、テトラブトキシチタネート、トリブチルスズ化合物の含有量が250 ppmを越えるジブチルスズオキシドでは、本願発明のような効果は得られない。

(A) のうち、ハロゲン化チタン (A 1) としては特に限定されないが、例えば、ジクロロチタン、トリクロロチタン、テトラクロロチタン、トリフルオロチタン、テトラフルオロチタン、テトラブromoチタンなどが挙げられる。

20 チタンジケトンエノレート (A 2) としては特に限定されないが、例えば、チタンアセチルアセトナート、チタンジイソプロポキシドビスアセチルアセトナート、チタニルアセチルアセトナートなどが挙げられる。これら (A 2) の中ではチタンアセチルアセトナートが好ましい。

25 カルボン酸チタン (A 3) としては特に限定されないが、例えば、炭素数1～32の脂肪族カルボン酸チタン (A 3-1)、炭素数7～38の芳香族カルボン酸チタン (A 3-2) などが挙げられる。2価以上のポリカルボン酸チタンの場合、チタンに配位するカルボキシル基は、1個でも2個以上でもよく、チタンに配位せず遊離のカルボキシル基が存在していてもよい。

(A 3-1)としては特に限定されないが、例えば、脂肪族モノカルボン酸チタン (A 3-1 a)、脂肪族ジカルボン酸チタン (A 3-1 b)、脂肪族トリカルボン酸チタン (A 3-1 c) 及び4~8価又はそれ以上の脂肪族ポリカルボン酸チタン (A 3-1 d) などが挙げられる。

- 5 (A 3-1 a) としては特に限定されないが、例えば、ぎ酸チタン、酢酸チタン、プロピオン酸チタン、オクタン酸チタンなどが挙げられる。(A 3-1 b) としては特に限定されないが、例えば、シュウ酸チタン、コハク酸チタン、マレイン酸チタン、アジピン酸チタン、セバシン酸チタンなどが挙げられる。(A 3-1 c) としては特に限定されないが、例えば、ヘキサントリカルボン酸チタン、
10 イソオクタントリカルボン酸チタンなどが挙げられる。(A 3-1 d) としては特に限定されないが、例えば、オクタンテトラカルボン酸チタン、デカンテトラカルボン酸チタンなどが挙げられる。

- (A 3-2) としては特に限定されないが、例えば、芳香族モノカルボン酸チタン (A 3-2 a)、芳香族ジカルボン酸チタン (A 3-2 b)、芳香族トリカルボン酸チタン (A 3-2 c) 及び4~8価又はそれ以上の芳香族ポリカルボン酸チタン (A 3-2 d) などが挙げられる。
15

- (A 3-2 a) としては特に限定されないが、例えば、安息香酸チタンなどが挙げられる。(A 3-2 b) としては特に限定されないが、例えば、フタル酸チタン、テレフタル酸チタン、イソフタル酸チタン、1, 3-ナフタレンジカルボン酸チタン、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸チタン、2, 5-トルエンジカルボン酸チタン、アントラセンジカルボン酸チタンなどが挙げられる。(A 3-2 c) としては特に限定されないが、例えば、トリメリット酸チタン、2, 4, 6-ナフタレントリカルボン酸チタンなどが挙げられる。(A 3-2 d) としては特に限定されないが、例えば、ピロメリット酸チタン、2, 3, 4, 6-ナフタレントトラカルボン酸チタンなどが挙げられる。
20
25

これら (A 3) の中では (A 3-2) が好ましく、(A 3-2 b) がさらに好ましい。

カルボン酸チタニル (A 4) としては特に限定されないが、例えば、炭素数1~32の脂肪族カルボン酸チタニル (A 4-1)、炭素数7~38の芳香族カル

ボン酸チタニル (A 4-2) などが挙げられる。2価以上のポリカルボン酸チタニルの場合、チタンに配位するカルボキシル基は、1個でも2個以上でもよく、チタンに配位せず遊離のカルボキシル基が存在していてもよい。

(A 4-1) としては特に限定されないが、例えば、脂肪族モノカルボン酸チタニル (A 4-1 a)、脂肪族ジカルボン酸チタニル (A 4-1 b)、脂肪族トリカルボン酸チタニル (A 4-1 c) 及び4~8価又はそれ以上の脂肪族ポリカルボン酸チタニル (A 4-1 d) などが挙げられる。

(A 4-1 a) としては特に限定されないが、例えば、ぎ酸チタニル、酢酸チタニル、プロピオン酸チタニル、オクタン酸チタニルなどが挙げられる。(A 4-1 b) としては特に限定されないが、例えば、シュウ酸チタニル、コハク酸チタニル、マレイン酸チタニル、アジピン酸チタニル、セバシン酸チタニルなどが挙げられる。(A 4-1 c) としては特に限定されないが、例えば、ヘキサントリカルボン酸チタニル、イソオクタントリカルボン酸チタニルなどが挙げられる。

(A 4-1 d) としては特に限定されないが、例えば、オクタンテトラカルボン酸チタニル、デカンテトラカルボン酸チタニルなどが挙げられる。

(A 4-2) としては特に限定されないが、例えば、芳香族モノカルボン酸チタニル (A 4-2 a)、芳香族ジカルボン酸チタニル (A 4-2 b)、芳香族トリカルボン酸チタニル (A 4-2 c) 及び4~8価又はそれ以上の芳香族ポリカルボン酸チタニル (A 4-2 d) などが挙げられる。

(A 4-2 a) としては特に限定されないが、例えば、安息香酸チタニルなどが挙げられる。(A 4-2 b) としては特に限定されないが、例えば、フタル酸チタニル、テレフタル酸チタニル、イソフタル酸チタニル、1, 3-ナフタレンジカルボン酸チタニル、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸チタニル、2, 5-トルエンジカルボン酸チタニル、アントラセンジカルボン酸チタニルなどが挙げられる。(A 4-2 c) としては特に限定されないが、例えば、トリメリット酸チタニル、2, 4, 6-ナフタレントリカルボン酸チタニルなどが挙げられる。

(A 4-2 d) としては特に限定されないが、例えば、ピロメリット酸チタニル、2, 3, 4, 6-ナフタレントトラカルボン酸チタニルなどが挙げられる。

カルボン酸チタニル塩 (A 5) としては特に限定されないが、例えば、(A 4

ー1 b)、(A 4-1 c)、(A 4-1 d)、(A 4-2 b)、(A 4-2 c)、
または(A 4-2 d)に挙げたカルボン酸チタニルの、アルカリ金属(リチウム、
ナトリウム、カリウムなど)塩もしくはアルカリ土類金属(マグネシウム、カル
シウム、バリウムなど)塩[(A 5-1 b)、(A 5-1 c)、(A 5-1 d)、
5 (A 5-2 b)、(A 5-2 c)、及び(A 5-2 d)]などが挙げられる。こ
れら(A 5)の中では、マレイン酸チタニル塩及びシュウ酸チタニル塩が好まし
い。

(A)の使用量としては特に限定されないが、ポリエステル樹脂を得るのに用
いるポリオールとポリカルボン酸の合計重量を基準として、下限は0.01%が
10 好ましく、0.02%が更に好ましく、0.03%が特に好ましく、0.05%
が最も好ましい。上限は5%が好ましく、2%が更に好ましく、1.5%が特に
好ましく、0.8%が最も好ましい。0.01%以上では重縮合触媒としての作
用が十分得られ、5%以下であると、触媒量に応じて高い触媒作用が得られる。
また上記触媒量の範囲内であれば、得られるポリエステル樹脂からなるトナーバ
15 インダーを用いたトナーの、必要な諸特性、特に低温低湿度条件下での感光体の
画質がより良好となる。

上記及び以下において、%は特に規定しない限り重量%を示す。

スズ含有触媒(B)のうち、トリブチルスズ化合物(以下、TBTと略記す
る)の含有量が250ppm以下のジブチルスズオキシド(B3)は、例えば、
20 ブチルクロライドを出発原料に四塩化スズとした後グリニャール反応を行うなど
の通常の方法でジブチルスズオキシドを合成したのち、得られたジブチルスズオ
キシドを有機溶剤中に分散させTBTを溶剤可溶分として濾別除去する(分散洗
浄)方法及びソックスレー等を用い有機溶剤でTBTを抽出除去する(循環洗
浄)方法などで得ることができる。ジブチルスズオキシドは市販品としても得る
25 ことができるが、通常400~600ppmのTBTを含有しており、本発明に
用いるのは不適當である。

上記及び以下において、ppmは、重量基準でのppmを示す。

上記TBTとしては特に限定されないが、代表的なものとしては、bis-酸
化トリブチルスズ(トリブチルスズオキシド)や塩化トリブチルスズ(トリブチ

ルスズクロリド)、酢酸トリブチルスズ等の同族体などが挙げられる。

分散洗浄に用いる有機溶剤としては特に限定されないが、例えば、アルコール類(メタノール、エタノール及びイソプロピルアルコールなど)、ケトン類(アセトン、ジエチルケトン及びメチルエチルケトンなど)、エーテル類(ジエチルエーテル及びテトラヒドロフランなど)、その他の極性溶剤(ジメチルスルホキシド及びジメチルホルムアミドなど)、脂肪族炭化水素(ヘキサン及びペンタンなど)、芳香族炭化水素(トルエン及びキシレンなど)及びこれらの有機溶剤の併用などが挙げられる。

これらの中で、好ましくはアルコール類と脂肪族炭化水素の併用、及びアルコール類と芳香族炭化水素の併用、更に好ましくはメタノールとヘキサンの併用、及びメタノールとトルエンの併用である。

分散洗浄の際の有機溶剤の使用量としては特に限定されないが、ジブチルスズオキシド1部に対して通常0.1～500部、好ましくは1～200部、更に好ましくは5～100部である。上記及び以下において部は重量部を示す。

15 分散の方法としては特に限定されないが、例えば、攪拌翼を用いた攪拌、容器中での振とう、ボールミルによる湿式分散などが用いられる。分散後、濾別、遠心分離などの方法で溶剤を除去することができる。

循環洗浄に用いる有機溶剤としては特に限定されないが、例えば、上記アルコール類、ケトン類、エーテル類、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、及びこれらの有機溶剤の併用などが挙げられる。

(B3)のTBT含有量は通常250ppm以下である。上限は、好ましくは150ppm、更に好ましくは75ppm、特に好ましくは25ppm、最も好ましくは1ppmである。下限は好ましくは0.5ppmである。TBT含有量が250ppmを越えると、低温低湿度条件下での感光体の画質が低下する。

25 (B)の使用量としては特に限定されないが、ポリエステル樹脂を得るのに用いるポリオールとポリカルボン酸の合計重量を基準として、下限は0.01%が好ましく、0.02%が更に好ましく、0.03%が特に好ましく、0.05%が最も好ましい。上限は5%が好ましく、2%が更に好ましく、1.5%が特に好ましく、0.8%が最も好ましい。0.01%以上では重縮合触媒としての作

用が十分得られ、5%以下であると、触媒量に応じて高い触媒作用が得られる。また上記触媒量の範囲内であれば、得られるポリエステル樹脂からなるトナーバインダーを用いたトナーの、必要な諸特性、特に低温低湿度条件下での感光体の画質がより良好となる。なお、(A)と(B)を併用する場合の触媒量も、上記

5 範囲内が好ましい。

また、(B)として(B2)及び/又は(B3)を用いた場合の使用量としては特に限定されないが、低温低湿度条件下での感光体の画質がより向上することから、得られるポリエステル樹脂中のTBT含有量が0.6ppm以下となる量が好ましい。TBT含有量は、更に好ましくは0.3ppm以下、特に好ましくは0.1ppm以下、最も好ましくは0.05ppm以下である。

これらの触媒(A)および(B)のうちで好ましいものは、チタンジケトンエノレート(A2)、カルボン酸チタン(A3)、カルボン酸チタニル塩(A5)及びこれらの併用であり、より好ましくは、(A2)、芳香族カルボン酸チタン(A3-2)、脂肪族カルボン酸チタニル塩(A5-1)、芳香族カルボン酸チタニル塩(A5-2)及びこれらの併用であり、更に好ましくは、チタンアセチルアセトナート、(A3-2b)、(A5-1b)のうちアルカリ金属塩、(A5-2b)のうちアルカリ金属塩、及びこれらの併用であり、特に好ましくはテレフタル酸チタン、イソフタル酸チタン、オルトフタル酸チタン、シュウ酸チタニル塩、マレイン酸チタニル塩及びこれらの併用であり、最も好ましくはテレフタル酸チタン、シュウ酸チタニルカリウム及びこれらの併用である。

本発明のトナーバインダーを構成する重縮合ポリエステル樹脂としては特に限定されないが、例えば、ポリオールとポリカルボン酸との重縮合物であるポリエステル樹脂(X)、(X)にさらにポリエポキシド(C)などを反応させて得られる変性ポリエステル樹脂(Y)などが挙げられる。(X)、(Y)などは単

独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせて混合物として使用してもよい。ポリオールとしては特に限定されないが、例えば、ジオール(G)及び3価以上のポリオール(H)などが挙げられる。ポリカルボン酸としては特に限定されないが、例えば、ジカルボン酸(I)及び3価以上のポリカルボン酸(J)などが挙げられる。

本発明のトナーバインダーを構成するポリエステル樹脂としては特に限定されないが、例えば、具体的には以下のものなどが挙げられ、これらのものを併用することもできる。

(X1) : (G) 及び (I) を用いた線状のポリエステル樹脂

- 5 (X2) : (G) 及び (I) とともに (H) 及び/又は (J) を用いた非線状のポリエステル樹脂

(Y1) : (X2) に (C) を反応させた変性ポリエステル樹脂

- ジオール (G) としては特に限定されないが、例えば、水酸基価 180~1900 mg KOH/g のジオール類、具体的には、炭素数 2~12 のアルキレングリコール (エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブチレングリコール及び 1, 6-ヘキサジオールなど) ; アルキレンエーテルグリコール (ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール及びポリブチレングリコールなど) ; 脂環式ジオール (1, 4-シクロヘキサジメタノール及び水素添加ビスフェノール A など) ; ビスフェノール類 (ビスフェノール A、ビスフェノール F 及びビスフェノール S など) ; 上記脂環式ジオールの炭素数 2~4 のアルキレンオキシド [エチレンオキシド (以下 EO と略記する)、プロピレンオキシド (以下 PO と略記する) 及びブチレンオキシド (以下 BO と略記する) など] 付加物 ; 上記ビスフェノール類の炭素数 2~4 のアルキレンオキシド (EO、PO 及び BO など) 付加物などが挙げられる。
- 10
15
20

- これらのうち好ましいものは、炭素数 2~12 のアルキレングリコール、ビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物及びこれらの併用であり、特に好ましいものはビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物、及び、これと炭素数 2~12 のアルキレングリコールとの併用である。
- 25

尚、上記及び以下において水酸基価及び酸価は、JIS K 0070 に規定の方法で測定される。

3 価以上のポリオール (H) としては特に限定されないが、例えば、水酸基価 150~1900 mg KOH/g のポリオール類、具体的には、3~8 価又はそ

9.

- れ以上の脂肪族多価アルコール（グリセリン、トリエチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール及びソルビトールなど）；上記脂肪族多価アルコールの炭素数2～4のアルキレンオキシド（EO、PO及びBOなど）付加物；トリスフェノール類（トリスフェノールPAなど）；ノボラック樹脂
- 5 （フェノールノボラック及びクレゾールノボラックなど）；上記トリスフェノール類の炭素数2～4のアルキレンオキシド（EO、PO及びBOなど）付加物；上記ノボラック樹脂の炭素数2～4のアルキレンオキシド（EO、PO、BOなど）付加物などが挙げられる。

- これらのうち好ましいものは、3～8価又はそれ以上の脂肪族多価アルコール
- 10 及びノボラック樹脂のアルキレンオキシド付加物であり、特に好ましいものはノボラック樹脂のアルキレンオキシド付加物である。

- ジカルボン酸（I）としては特に限定されないが、例えば、酸価180～1250mg KOH/gのジカルボン酸、具体的には、炭素数4～36のアルキレンジカルボン酸（コハク酸、アジピン酸、セバシン酸及びドデセニルコハク酸など）；炭素数4～36のアルケニレンジカルボン酸（マレイン酸、フマル酸など）；炭素数8～36の芳香族ジカルボン酸（フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸及びナフタレンジカルボン酸など）などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数4～20のアルケニレンジカルボン酸及び炭素数8～20の芳香族ジカルボン酸である。またこれらは2種以上を併用しても何ら問題ない。
- 15
- 20 なお、（I）としては上述のものの酸無水物又は低級（炭素数1～4）アルキルエステル（メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステルなど）を用いてもよい。

- 3価以上のポリカルボン酸（J）としては特に限定されないが、例えば、酸価150～1250mg KOH/gのポリカルボン酸、具体的には、炭素数9～20の芳香族ポリカルボン酸（トリメリット酸、ピロメリット酸など）；不飽和カルボン酸のビニル重合体（スチレン/マレイン酸共重合体、スチレン/アクリル酸共重合体、 α -オレフィン/マレイン酸共重合体、スチレン/フマル酸共重合体など）などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数9～20の芳香族ポリカルボン酸であり、特に好ましいものはトリメリット酸、ピロメリット
- 25

酸である。なお、3価以上のポリカルボン酸(J)としては、上述のものの酸無水物又は低級(炭素数1~4)アルキルエステル(メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステルなど)を用いてもよい。

- また、(G)、(H)、(I)及び(J)とともにヒドロキシカルボン酸
5 (K)を共重合することもできる。

ヒドロキシカルボン酸(K)としては特に限定されないが、例えば、ヒドロキシステアリン酸、硬化ヒマシ油脂肪酸などが挙げられる。

- ポリエポキシド(C)としては特に限定されないが、例えば、ポリグリシジル
エーテル[エチレングリコールジグリシジルエーテル、テトラメチレングリコー
10 ルジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、フェノールノボラック(平均重合度3~60)グリシジレート化合物など]；ジエンオキサイド(ペンタジエンジオキサイド、ヘキサジエンジオキサイドなど)などが挙げられる。これらの中で好ま
15 しくは、ポリグリシジルエーテルであり、更に好ましくは、エチレングリコールジグリシジルエーテル及びビスフェノールAジグリシジルエーテルである。

(C)の1分子当たりのエポキシ基数は、好ましくは2~8、更に好ましくは2~6、特に好ましくは2~4である。

- (C)のエポキシ当量としては特に限定されないが、好ましくは50~500
20 である。下限は、更に好ましくは70、特に好ましくは80であり、上限は、更に好ましくは300、特に好ましくは200である。エポキシ基数及び/又はエポキシ当量が上記範囲内であると、現像性と定着性が共により良好になる。上述の1分子当たりのエポキシ基数及びエポキシ当量の範囲を同時に満たせば更に好ましい。

- 25 ポリオールとポリカルボン酸の比率は、水酸基[OH]とカルボキシル基[COOH]の当量比[OH]/[COOH]として、好ましくは2/1~1/2、さらに好ましくは1.5/1~1/1.3、特に好ましくは1.3/1~1/1.2である。また使用するポリオールとポリカルボン酸の種類は、最終的に調整されるポリエステル系トナーバインダーのガラス転移点が40~90℃となるよう

分子量調整も考慮して選択されるのが好ましい。

(X 1) の具体的な例としては特に限定されないが、例えば、以下の (1) ~ (3) などが挙げられる。

(1) ビスフェノールA・PO 2モル付加物/テレフタル酸重縮合物。

5 (2) ビスフェノールA・EO 4モル付加物/ビスフェノールA・PO 2モル付加物/テレフタル酸重縮合物。

(3) ビスフェノールA・PO 2モル付加物/ビスフェノールA・PO 3モル付加物/テレフタル酸/イソフタル酸/無水マレイン酸重縮合物。

10 (X 2) の具体的な例としては特に限定されないが、例えば、以下の (4) ~ (10) などが挙げられる。

(4) ビスフェノールA・EO 2モル付加物/ビスフェノールA・PO 3モル付加物/テレフタル酸/無水フタル酸/無水トリメリット酸重縮合物。

15 (5) ビスフェノールA・PO 2モル付加物/ビスフェノールA・PO 3モル付加物/ビスフェノールA・EO 2モル付加物/フェノールノボラックのPO 5モル付加物/テレフタル酸/無水マレイン酸/ジメチルテレフタル酸エステル/無水トリメリット酸重縮合物。

(6) ビスフェノールA・EO 2モル付加物/ビスフェノールA・PO 2モル付加物/テレフタル酸/無水トリメリット酸重縮合物。

20 (7) ビスフェノールA・EO 2モル付加物/ビスフェノールA・PO 2モル付加物/テレフタル酸/無水マレイン酸/無水トリメリット酸重縮合物。

(8) ビスフェノールA・PO 2モル付加物/ビスフェノールA・PO 3モル付加物/テレフタル酸/イソフタル酸/無水マレイン酸/無水トリメリット酸重縮合物。

25 (9) ビスフェノールA・PO 2モル付加物/ビスフェノールA・PO 3モル付加物/フェノールノボラックのEO付加物/イソフタル酸/無水トリメリット酸重縮合物。

(10) ビスフェノールA・EO 2モル付加物/ビスフェノールA・PO 2モル付加物/フェノールノボラックのPO 5モル付加物/テレフタル酸/フマル酸/無水トリメリット酸重縮合物。

(Y1) の具体的な例としては特に限定されないが、例えば、以下の(11)～(20)などが挙げられる。

(11) ビスフェノールA・PO2モル付加物/ビスフェノールA・EO2モル付加物/フェノールノボラックのPO5モル付加物/テレフタル酸/無水ドデセ
5 ニルコハク酸重縮合物にテトラメチレングリコールジグリシジルエーテルを反応させて得られる変性ポリエステル。

(12) ビスフェノールA・PO2モル付加物/ビスフェノールA・PO3モル付加物/ビスフェノールA・EO2モル付加物/フェノールノボラックのPO5
10 モル付加物/テレフタル酸/無水ドデセニルコハク酸重縮合物にエチレングリコールジグリシジルエーテルを反応させて得られる変性ポリエステル。

(13) ビスフェノールA・PO2モル付加物/ビスフェノールA・PO3モル付加物/フェノールノボラックのEO付加物/イソフタル酸/無水マレイン酸/無水トリメリット酸重縮合物にビスフェノールAジグリシジルエーテルを反応させて得られる変性ポリエステル。

15 (14) ビスフェノールA・PO2モル付加物/ビスフェノールA・PO3モル付加物/ビスフェノールA・EO2モル付加物/フェノールノボラックのEO付加物/テレフタル酸/イソフタル酸/無水トリメリット酸重縮合物にビスフェノールAジグリシジルエーテルを反応させて得られる変性ポリエステル。

(15) ビスフェノールA・PO2モル付加物/ビスフェノールA・PO3モル
20 付加物/ビスフェノールA・EO2モル付加物/フェノールノボラックのPO5モル付加物/テレフタル酸/イソフタル酸/無水マレイン酸/無水トリメリット酸重縮合物にビスフェノールAジグリシジルエーテルを反応させて得られる変性ポリエステル。

(16) ビスフェノールA・PO3モル付加物/フェノールノボラックのPO5
25 モル付加物/テレフタル酸/フマル酸/無水トリメリット酸重縮合物にエチレングリコールジグリシジルエーテルを反応させて得られる変性ポリエステル。

(17) ビスフェノールA・PO2モル付加物/フェノールノボラックのPO5モル付加物/テレフタル酸/無水ドデセニルコハク酸/無水トリメリット酸重縮合物にテトラメチレングリコールジグリシジルエーテルを反応させて得られる変

性ポリエステル。

(18) ビスフェノールA・PO2モル付加物/ビスフェノールA・EO2モル付加物/フェノールノボラックのEO付加物/テレフタル酸/無水トリメリット酸重縮合物にエチレングリコールジグリシジルエーテルを反応させて得られる変

5 性ポリエステル。

(19) ビスフェノールA・PO2モル付加物/ビスフェノールA・PO3モル付加物/フェノールノボラックのPO5モル付加物/テレフタル酸/無水トリメリット酸重縮合物にビスフェノールAジグリシジルエーテルを反応させて得られる変性ポリエステル。

10 (20) ビスフェノールA・PO2モル付加物/ビスフェノールA・EO2モル付加物/テレフタル酸/無水トリメリット酸重縮合物にフェノールノボラックグリシジルエーテル化物を反応させて得られる変性ポリエステル。

トナーバインダーはフルカラー用、モノクロ用で各々異なる物性が求められており、ポリエステル樹脂の設計も異なる。

15 即ち、フルカラー用には高光沢画像が求められるため、低粘性のバインダーとすることがあるが、モノクロ用は光沢は特に必要なくホットオフセット性が重視されるため高弾性のバインダーとすることがある。

フルカラー複写機等に有用である高光沢画像を得る場合は、(X1)、(X2)、(Y1)及びこれらの混合物が好ましい。この場合、低粘性であることが
20 好ましいことから、これらのポリエステル樹脂を構成する(H)及び/又は(J)の比率は、(H)と(J)のモル数の和が(G)～(J)のモル数の合計に対して、好ましくは0～20モル%、さらに好ましくは0～15モル%、特に0～10モル%である。

モノクロ複写機等に有用である高い耐ホットオフセット性を得る場合は、(X
25 2)、(Y1)及びこれらの混合物が好ましい。この場合、高弾性であることが好ましいことから、これのポリエステル樹脂としては、(H)と(J)を両方用いたものが特に好ましい。(H)及び(J)の比率は、(H)と(J)のモル数の和が(G)～(J)のモル数の合計に対して、好ましくは0.1～40モル%、さらに好ましくは0.5～25モル%、特に1～20モル%である。

フルカラー用ポリエステル樹脂の場合、複素粘性率が $100\text{ Pa}\cdot\text{s}$ となる温度 (TE) は、好ましくは $90\sim 170^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $100\sim 165^\circ\text{C}$ 、特に $105\sim 150^\circ\text{C}$ である。 170°C 以下で十分な光沢が得られ、 90°C を以上で耐熱保存安定性が良好となる。

- 5 TEは、例えば樹脂をラボプラストミルを用いて 130°C 、 70 rpm で30分間熔融混練後のブロックを、市販の動的粘弾性測定装置を用いて、樹脂温度を変化させながら複素粘性率 (η^*) を測定することで求められる。

また、フルカラー用ポリエステル樹脂のTHF不溶分は、光沢度の観点から、好ましくは10%以下、さらに好ましくは5%以下である。

- 10 尚、THF不溶分及びTHF可溶分は以下の方法で得られる。

200mlの共栓付きマイヤーフラスコに、試料約0.5gを精秤し、THF 50mlを加え、3時間攪拌還流させて冷却後、ガラスフィルターにて不溶分をろ別する。THF不溶分の値 (%) は、ガラスフィルター上の樹脂分を 80°C で3時間減圧乾燥した後の重量と試料の重量比から算出する。

- 15 尚、後述する分子量の測定には、このろ液をTHF可溶分として使用する。

モノクロ用ポリエステル樹脂の場合、耐ホットオフセット性の観点から、ポリエステル樹脂の貯蔵弾性率 (G') が 6000 Pa となる温度 (TG) は、好ましくは $130\sim 230^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $140\sim 230^\circ\text{C}$ 、特に $150\sim 230^\circ\text{C}$ である。

- 20 TGは、例えば樹脂をラボプラストミルを用いて 130°C 、 70 rpm で30分間熔融混練後のブロックを、市販の動的粘弾性測定装置を用いて、樹脂温度を変化させながら貯蔵弾性率 (G') を測定することで求められる。

低温定着性及び耐熱保存安定性の観点から、モノクロ用ポリエステル樹脂の複素粘性率 (η^*) が $1000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ となる温度 (TE) は、好ましくは $80\sim$

- 25 140°C 、さらに好ましくは $90\sim 135^\circ\text{C}$ 、特に $105\sim 130^\circ\text{C}$ である。

モノクロ用ポリエステル樹脂は、テトラヒドロフラン (THF) 不溶分を5~70%含有していることが好ましく、更に好ましくは10~60%、特に15~50%である。THF不溶分が5%以上で耐ホットオフセット性が良好になり、70%以下で良好な低温定着性が得られる。

ポリエステル樹脂のピークトップ分子量はモノクロ用、フルカラー用いずれの場合も、好ましくは1000~30000、更に好ましくは1500~25000、特に1800~20000である。ピークトップ分子量が1000以上で、耐熱保存安定性及び粉体流動性が良好となり、30000以下でトナーの粉碎性が向上し、生産性が良好となる。

上記及び下記においてポリエステル樹脂のピークトップ分子量及び数平均分子量は、THF可溶分についてGPCを用いて以下の条件で測定される。

装置 : 東ソー製 HLC-8120
カラム : TSK gel GMHXL (2本)
10 TSK gel Multipore HXL-M (1本)
測定温度 : 40℃
試料溶液 : 0.25%のTHF溶液
溶液注入量 : 100 µl
検出装置 : 屈折率検出器
15 基準物質 : ポリスチレン

得られたクロマトグラム上最大のピーク高さを示す分子量をピークトップ分子量と称する。

ポリエステル樹脂のT_gはモノクロ用、フルカラー用いずれの場合も、好ましくは40~90℃、更に好ましくは50~80℃、特に55~75℃である。T_gが40℃~90℃の範囲では耐熱保存安定性と低温定着性がより良好になる。

尚、上記及び以下においてポリエステル樹脂のT_gは、セイコー電子工業(株)製DSC20, SSC/580を用いてASTM D3418-82に規定の方法(DSC法)で測定される。

線状ポリエステル樹脂(X1)の製造方法としては特に限定されないが、例えば、ジオール(G)、ジカルボン酸(I)及び重縮合触媒を180℃~260℃に加熱し、常圧及び/又は減圧条件で脱水縮合させてポリエステル樹脂(X1)を得る方法などが挙げられる。

非線状ポリエステル樹脂(X2)の製造方法としては特に限定されないが、例えば、ジオール(G)、ジカルボン酸(I)、3価以上のポリオール(H)及び

- 重縮合触媒を180℃～260℃に加熱し常圧及び／又は減圧条件で脱水縮合させた後、さらに3価以上のポリカルボン酸(J)を反応させてポリエステル樹脂(X2)を得る方法などが挙げられる。3価以上のポリカルボン酸(J)をジオール(G)、ジカルボン酸(I)及び3価以上のポリオール(H)と同時に反応
- 5 させることもできる。

変性ポリエステル樹脂(Y1)の製造方法としては特に限定されないが、例えば、非線状ポリエステル樹脂(X2)にポリエポキシド(C)を加え、180℃～260℃でポリエステルの分子伸長反応を行うことで変性ポリエステル樹脂(Y1)を得る方法などが挙げられる。

- 10 本発明のトナーバインダーにおいては、ポリエステル樹脂を2種以上併用して用いることもできる。

- 本発明のトナーバインダーには、必要により、カルナウバワックス(D1)、フィッシュャートロブシュワックス(D2)、パラフィンワックス(D3)及びポリオレフィンワックス(D4)からなる群より選ばれる少なくとも1種の離型剤
- 15 (D)を含有させることができる。

(D1)としては特に限定されないが、例えば、天然カルナウバワックス、脱遊離脂肪酸型カルナウバワックスなどが挙げられる。

- (D2)としては特に限定されないが、例えば、石油系フィッシュャートロブシュワックス(シューマン・サゾール社製パラフrint H1、パラフrint H1N
- 20 4及びパラフrint C105など)、天然ガス系フィッシュャートロブシュワックス(シェルMDS社製FT100など)及びこれらフィッシュャートロブシュワックスを分別結晶化などの方法で精製したもの[日本精蠟(株)製MDP-7000、MDP-7010など]などが挙げられる。

- (D3)としては特に限定されないが、例えば、石油ワックス系のパラフィン
- 25 ワックス[日本精蠟(株)製パラフィンワックスHNP-5、HNP-9、HNP-11など]などが挙げられる。

(D4)としては特に限定されないが、例えば、ポリエチレンワックス[三洋化成工業(株)製サンワックス171P、サンワックスLEL400Pなど]、ポリプロピレンワックス[三洋化成工業(株)製ビスコール550P、ビスコー

ル660Pなど]などが挙げられる。

これらのワックスの内、カルナウバワックス、フィッシュャートロブシュワックスが好ましく、カルナウバワックス、石油系フィッシュャートロブシュワックスが更に好ましい。これらのワックスを離型剤として使用することでトナーとした場合の低温定着性がより優れることになる。

- 5 本発明のトナーバインダーに離型剤 (D) を含有させる場合の (D) の含有量は、ポリエステル樹脂と (D) の合計重量を基準として、好ましくは0.01~20%、更に好ましくは0.1%~15%、特に0.5~10%である。離型剤の含有量が0.01~20%の範囲ではトナーとした場合の耐ホットオフセット
- 10 性がより良好となる。

本発明のトナーバインダーには、必要により、荷電制御剤 (E) を含有させることができる。

- (E) としては特に限定されないが、例えば、ニグロシン染料、4級アンモニウム塩化合物、4級アンモニウム塩基含有ポリマー、含金属アゾ染料、サリチル
- 15 酸金属塩、スルホン酸基含有ポリマー、含フッ素系ポリマー及びハロゲン置換芳香環含有ポリマー等が挙げられる。

本発明のトナーバインダーに荷電制御剤 (E) を含有させる場合の (E) の含有量としては特に限定されないが、ポリエステル樹脂と (E) の合計重量を基準として、好ましくは0.01~5%、更に好ましくは0.02~4%である。

- 20 また、本発明のポリエステル樹脂に、必要により他の樹脂などを含有させることもできる。

他の樹脂としては特に限定されないが、例えば、スチレン系樹脂 [スチレンとアルキル (メタ) アクリレートの共重合体、スチレンとジエン系モノマーとの共重合体等]、エポキシ樹脂 (ビスフェノールAとエピクロルヒドリンの付加縮合物等)、ウレタン樹脂 (ジオールとジイソシアネートの重付加物等) などが挙げ

25 られる。

他の樹脂の重量平均分子量は、通常1000~200万である。

トナーバインダーにおける他の樹脂の含有量としては特に限定されないが、ポリエステル樹脂と離型剤の合計重量を基準として、好ましくは0~40%、さら

に好ましくは0～30%、特に好ましくは0～20%である。

本発明のポリエステル樹脂を2種以上併用する場合、並びに少なくとも1種のポリエステル樹脂と離型剤及び／又は他の樹脂を混合する場合、予め粉体混合又は熔融混合してもよいし、トナー化時に混合してもよい。

- 5 熔融混合する場合の温度としては特に限定されないが、通常80～180℃、好ましくは100～170℃、さらに好ましくは120～160℃である。

混合温度が低すぎると十分に混合できず、不均一となり好ましくない。2種以上のポリエステル樹脂を混合する場合、混合温度が高すぎると、エステル交換反応による平均化などが起こるためトナーバインダーとして必要な樹脂物性が維持

- 10 できなくなる。

熔融混合する場合の混合時間としては特に限定されないが、好ましくは10秒～30分、さらに好ましくは20秒～10分、特に好ましくは30秒～5分である。2種以上のポリエステル樹脂を混合する場合、混合時間が長すぎると、エステル交換反応による平均化などが起こるためトナーバインダーとして必要な樹脂

- 15 物性が維持できなくなる。

熔融混合する場合の混合装置としては特に限定されないが、例えば、反応槽などのバッチ式混合装置、及び、連続式混合装置などが挙げられる。適正な温度で短時間で均一に混合するためには、連続式混合装置が好ましい。連続式混合装置としては特に限定されないが、例えば、エクストルーダー、コンティニアスニー

20 ダー、3本ロールなどが挙げられる。これらのうちエクストルーダー及びコンティニアスニーダーが好ましい。

粉体混合する場合は、通常の混合条件及び混合装置で混合することができる。

- 粉体混合する場合の混合条件としては特に限定されないが、混合温度は、好ましくは0～80℃、更に好ましくは10～60℃である。混合時間としては特に
- 25 限定されないが、好ましくは3分以上、さらに好ましくは5～60分である。混合装置としては特に限定されないが、例えば、ヘンシェルミキサー、ナウターミキサー、及びパンバリーミキサー等が挙げられる。好ましくはヘンシェルミキサーである。

本発明のトナーバインダーを用いた電子写真用トナーの製造例を示す。トナー

は本発明のトナーバインダーと着色剤から構成され、必要に応じて離型剤、荷電制御剤及び流動化剤等種々の添加剤を混合することができる。

トナー中のトナーバインダーの含有量は特に限定されないが、着色剤として染料又は顔料を使用する場合は、好ましくは70～98%、さらに好ましくは74
5 ～96%であり、磁性粉を使用する場合は、好ましくは20～85%、さらに好ましくは35～65%である。

着色剤としては特に限定されないが、例えば、染料、顔料及び磁性粉などを用いることができる。具体的には、カーボンブラック、スーダンブラックSM、ファーストイエローG、ベンジジンイエロー、ピグメントイエロー、インドファーストオレンジ、イルガシンレッド、パラニトアニリンレッド、トルイジンレッド、
10 カーミン、ピグメントオレンジR、レーキレッド2G、ローダミンFB、ローダミンBレーキ、メチルバイオレットBレーキ、フタロシアニンブルー、ピグメントブルー、プリリアントグリーン、フタロシアニングリーン、オイルイエローGG、カヤセットYG、オラゾールブラウンB、オイルピンクOP、マグネタイ
15 ト及び鉄黒等が挙げられる。

トナー中の着色剤の含有量として特に限定されないが、例えば、染料又は顔料を使用する場合は、好ましくは2～15%であり、磁性粉を使用する場合は、好ましくは15～70%、さらに好ましくは30～60%である。

離型剤(D)としては特に限定されないが、例えば、前述のものが挙げられ、
20 使用に際しては、前述の離型剤と同じでも異なってもよい。

トナー中の離型剤の量としては特に限定されないが、好ましくは0～10%であり、さらに好ましくは1～7%である。

荷電制御剤(E)としては特に限定されないが、例えば、前述のものが挙げられる。

25 トナー中の(E)の含有量としては特に限定されないが、好ましくは0～5%、さらに好ましくは0.01～4%である。

流動化剤としては特に限定されないが、例えば、コロイダルシリカ、アルミナ粉末、酸化チタン粉末及び炭酸カルシウム粉末等が挙げられる。

トナー中の流動化剤の含有量は好ましくは0～5%である。

トナーの製造法としては特に限定されないが、例えば、混練粉碎法等が挙げられる。上記トナー構成成分を乾式ブレンドした後、熔融混練し、その後、ジェットミル等を用いて微粉碎し、更に風力分級し、粒径D50が通常2～20 μ mの粒子として得られる。

- 5 尚、粒径D50は、コールターカウンター〔例えば、商品名：マルチタイザーIII（コールター社製）〕を用い測定される。

本発明のトナーバインダーを用いたトナーは、必要に応じて磁性粉（鉄粉、ニッケル粉、フェライト、マグネタイト等）、ガラスビーズ、及び／又は、樹脂（アクリル樹脂、シリコン樹脂等）により表面をコーティングしたフェライト
10 等のキャリアー粒子と混合されて、電氣的潜像の現像剤として用いられる。また、キャリアー粒子のかわりに帯電ブレード等の部材と摩擦し、電氣的潜像を形成することもできる。

次いで、公知の熱ロール定着方法等により支持体（紙、ポリエステルフィルム等）に定着して記録材料とされる。

15

発明を実施するための最良の形態

以下実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下、部は重量部を示す。

- 尚、実施例及び比較例における軟化点及びTBT含有量は以下の方法で測定さ
20 れる。

1. 軟化点の測定方法

フローテスターを用いて、下記条件で等速昇温し、その流出量が1/2になる温度をもって軟化点とする。

- 装置 : 島津（株）製 フローテスター CFT-500D
25 荷重 : 20kgf/cm²
ダイ : 1mm Φ -1mm
昇温速度 : 6℃/min
試料量 : 1.0g

2. TBT含有量の測定方法

①測定装置：GC-MS（日本電子製 JMS GC mate II型）

②GC条件

カラム：CP-SIL-5CB（膜厚0.25マイクロメートル、内径0.25mm、長さ60m）

5 測定温度：100℃～210℃（5℃/min）、210℃～300℃（10℃/min）

③MS条件

検出：SIM（選択的イオンモニタリング）

加速電圧：2.5kV

10 イオン源温度：230℃

測定質量数：27.7

④操作

試料2.5gをクロロホルムに溶解し、塩酸-アセトニトリル溶液に加え、加熱し塩素化する。上澄みを濃縮し、ヘキサンにて抽出し、脱水後濃縮する。臭化
15 プロピルマグネシウム溶液にてプロピル化後、希硫酸処理し、ヘキサン抽出する。
1mLに濃縮したものを試料とした。

製造例1

[ジブチルスズオキシドの精製1]

20 TBT含有量453ppmのジブチルスズオキシド(L)5.0部をマイヤ-
プラスコにはかり取り、これにメタノール50部及びヘキサン50部を加えてマ
グネティックスターラーで室温で1時間攪拌ののち濾別して溶剤を除去する操作
を10回繰り返し、TBT含有量5.12ppmのジブチルスズオキシド(M)
3.5部を得た。

25 精製の操作を20回繰り返す以外は上記と同様にして、TBT含有量0.92
ppmのジブチルスズオキシド(N)3.2部を得た。

[ジブチルスズオキシドの精製2]

TBT含有量505ppmのジブチルスズオキシド(P)5.0部をテトラヒ
ドロフランを用いて10時間ソックスレー抽出し、TBT含有量71.2ppm

のジブチルスズオキシド (Q) 2.5部を得た。

<カラートナーでの評価>

実施例 1

5 [線状ポリエステル樹脂の合成]

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールA・PO
2モル付加物430部、ビスフェノールA・PO3モル付加物300部、テレフ
タル酸257部、イソフタル酸65部、無水マレイン酸10部及び重縮合触媒と
してシュウ酸チタニルカリウム2部を入れ、220℃で窒素気流下に生成する水
10 を留去しながら10時間反応させた。次いで5~20mmHgの減圧下に反応さ
せ、酸価が5になった時点で取り出し、室温まで冷却後粉砕して線状ポリエス
テル樹脂(X1-1)を得た。

(X1-1)はTHF不溶分を含有しておらず、その酸価は8、水酸基価は1
2、T_gは59℃、数平均分子量は6890、ピークトップ分子量は19800
15 であった。

[非線状ポリエステル樹脂の合成]

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールA・EO
2モル付加物350部、ビスフェノールA・PO3モル付加物326部、テレフ
タル酸278部、無水フタル酸40部及び重縮合触媒としてシュウ酸チタニルカ
20 リウム1.5部を入れ、230℃で窒素気流下に生成する水を留去しながら10
時間反応させた。次いで5~20mmHgの減圧下に反応させ、酸価が2以下に
なった時点で180℃に冷却し、無水トリメリット酸62部を加え、常圧密閉下
2時間反応後取り出し、室温まで冷却後、粉砕して非線状ポリエステル樹脂(X
2-1)を得た。

25 (X2-1)はTHF不溶分を含有しておらず、その酸価は36、水酸基価は
17、T_gは69℃、数平均分子量は3810、ピークトップ分子量は1140
0であった。

[トナーバインダーの合成]

(X1-1)400部と(X2-1)600部をコンティニアスニーダーにて、

ジャケット温度150℃、滞留時間3分で熔融混合した。熔融樹脂をスチールベルト冷却機を使用して、4分間で30℃まで冷却後粉碎して本発明のトナーバインダー(TB1)を得た。

5 実施例2

[線状ポリエステル樹脂の合成]

重縮合触媒をテレフタル酸チタン2部に代える以外は実施例1の(X1-1)と同様に反応させ、室温まで冷却後粉碎して線状ポリエステル樹脂(X1-2)を得た。

- 10 (X1-2)はTHF不溶分を含有しておらず、その酸価は7、水酸基価は11、Tgは59℃、数平均分子量は7010、ピークトップ分子量は20100であった。

[非線状ポリエステル樹脂の合成]

- 15 重縮合触媒をテレフタル酸チタン1.5部に代える以外は実施例1の(X2-1)と同様に反応させ、室温まで冷却後粉碎して線状ポリエステル樹脂(X2-2)を得た。

(X2-2)はTHF不溶分を含有しておらず、その酸価は33、水酸基価は15、Tgは69℃、数平均分子量は4130、ピークトップ分子量は11830であった。

- 20 [トナーバインダーの合成]

ポリエステル(X1-2)500部とポリエステル(X2-2)500部をヘンシェルミキサーにて5分間粉体混合して本発明のトナーバインダー用樹脂(TB2)を得た。

25 実施例3

[線状ポリエステル樹脂の合成]

重縮合触媒をジブチルスズオキシド(M)2部に代える以外は実施例1の(X1-1)と同様に反応させて、線状ポリエステル樹脂(X1-3)を得た。尚、220℃で10時間反応後の酸価は15であった。

(X1-3)のTBT含有量は0.01ppm未満(GC-MS-SIMの検出限界以下)、THF不溶分は0%、酸価は7、水酸基価は12、Tgは59℃、数平均分子量は6700、ピークトップ分子量は18500であった。

[非線状ポリエステル樹脂の合成]

- 5 重縮合触媒をジブチルスズオキシド(M)2部に代える以外は実施例1の(X2-1)と同様に反応させて、非線状ポリエステル樹脂(X2-3)を得た。尚、5~2.0mmHgの減圧下で3時間反応させた後の酸価は1.5であった。

- (X2-3)のTBT含有量は0.01ppm未満、THF不溶分は0%、酸価は39、水酸基価は18、Tgは68℃、数平均分子量は3900、ピーク
10 ップ分子量は12400であった。

[トナーバインダーの合成]

- (X1-3)400部と(X2-3)600部をコンティニアスニーダーにて、
ジャケット温度150℃、滞留時間3分で熔融混合した。熔融樹脂をスチールベ
ルト冷却機を使用して、2分間で30℃まで冷却後粉砕して本発明のトナーバ
15 ンダー用樹脂(TB3)を得た。

実施例4

[線状ポリエステル樹脂の合成]

- 重縮合触媒をジオクチルスズオキシド2部に代える以外は実施例1の(X1-
20 1)と同様に反応させて、線状ポリエステル樹脂(X1-4)を得た。

(X1-4)のTBT含有量は0.01ppm未満、THF不溶分は0%、酸
価は7、水酸基価は11、Tgは58℃、数平均分子量は7050、ピークトッ
プ分子量は19500であった。

[非線状ポリエステル樹脂の合成]

- 25 重縮合触媒をモノブチルスズオキシド2部に代える以外は実施例1の(X2-1)と同様に反応させて、非線状ポリエステル樹脂(X2-4)を得た。

(X2-4)のTBT含有量は0.01ppm未満、THF不溶分は0%、酸
価は36、水酸基価は18、Tgは69℃、数平均分子量は3830、ピークト
ップ分子量は12200であった。

[トナーバインダーの合成]

(X1-4) 400部と(X2-4) 600部をコンティニアスニーダーにて、
ジャケット温度150℃、滞留時間3分で熔融混合した。熔融樹脂をスチールペ
ルト冷却機を使用して、4分間で30℃まで冷却後粉碎して本発明のトナーバ
5 ンダー(TB4)を得た。

比較例1-1

[比較用線状ポリエステル樹脂の合成]

重縮合触媒をチタンテトラブトキシド2部に代える以外は実施例1の(X1-
10 1)と同様に反応させた。触媒失活のために反応が途中で停止してしまい、生成
水が留出しなくなる問題が生じたため、反応途中でチタンテトラブトキシド1.
5部を5回追加したが、酸価5まで反応させることができず、目的の重縮合物は
得られなかった。また、反応物は紫褐色に強く着色していた。

15 比較例1-2

[比較用線状ポリエステル樹脂の合成]

重縮合触媒をチタンテトラグリコキシド2部に代える以外は実施例1の(X1
-1)と同様に反応させた。反応速度が遅かったため、常圧下で16時間、減圧
下で8時間反応させて比較用線状ポリエステル樹脂(CX1-1)を得た。

20 (CX1-1)は紫褐色をした樹脂であり、THF不溶分を含有しておらず、
その酸価は5、水酸基価は11、T_gは58℃、数平均分子量は6500、ピー
クトップ分子量は20200であった。

[比較用非線状ポリエステル樹脂の合成]

重縮合触媒をチタンテトラグリコキシド2部に代える以外は実施例1の(X2
25 -1)と同様に反応させた。触媒失活のために反応が途中で停止してしまい、生
成水が留出しなくなる問題が生じたため、反応途中でチタンテトラグリコキシド
1.5部を4回追加し、比較用非線状ポリエステル樹脂(CX2-1)を得た。

(CX2-1)は紫褐色をした樹脂であり、THF不溶分を含有しておらず、
その酸価は33、水酸基価は16、T_gは68℃、数平均分子量は3680、ピ

ークトップ分子量は11800であった。

[比較トナーバインダーの合成]

(CX1-1) 400部と(CX2-1) 600部をコンティニアスニーダーにて、ジャケット温度150℃、滞留時間3分で熔融混合した。熔融樹脂をスチールベルト冷却機を使用して、4分間で30℃まで冷却後粉碎して比較トナーバインダー(CTB1)を得た。(CTB1)は強い紫褐色をした樹脂であった。

比較例2

[比較用線状ポリエステル樹脂の合成]

10 重縮合触媒をジブチルスズオキシド(L) 0.2部に代える以外は実施例1の(X1-1)と同様に反応させて、比較用線状ポリエステル樹脂(CX1-2)を得た。尚、220℃で10時間反応後の酸価は25であった。

(CX1-2)のTBT含有量は0.08ppm、THF不溶分は0%、酸価は15、水酸基価は27、Tgは57℃、数平均分子量は4300、ピークトップ分子量は11500であった。

[比較用非線状ポリエステル樹脂の合成]

重縮合触媒をジブチルスズオキシド(P) 0.2部に代える以外は実施例1の(X2-1)と同様に反応させて、比較用非線状ポリエステル樹脂(CX2-2)を得た。尚、5~20mmHgの減圧下で3時間反応させた後の酸価は25であった。

(CX2-2)のTBT含有量は0.09ppm、THF不溶分は0%、酸価は45、水酸基価は27、Tgは63℃、数平均分子量は3500、ピークトップ分子量は8200であった。

[比較トナーバインダーの合成]

25 (X1-3)を(CX1-2)に、(X2-3)を(CX2-2)に代える以外は実施例3と同様にして、比較用トナーバインダー(CTB2)を得た。

比較例3

[比較用線状ポリエステル樹脂の合成]

重縮合触媒をジブチルスズオキシド (L) 2部に代える以外は実施例1の (X 1-1) と同様に反応させて、比較用線状ポリエステル樹脂 (CX 1-3) を得た。尚、220℃で10時間反応後の酸価は14であった。

(CX 1-3) のTBT含有量は0.89ppm、THF不溶分は0%、酸価
5 は6、水酸基価は12、Tgは60℃、数平均分子量は6940、ピークトップ
分子量は19100であった。

[比較用非線状ポリエステル樹脂の合成]

重縮合触媒をジブチルスズオキシド (P) 2部に代える以外は実施例1の (X
2-1) と同様に反応させて、比較用非線状ポリエステル樹脂 (CX 2-3) を
10 得た。尚、5~20mmHgの減圧下で3時間反応させた後の酸価は1.6であ
った。

(CX 2-3) のTBT含有量は0.97ppm、THF不溶分は0%、酸価
は40、水酸基価は19、Tgは68℃、数平均分子量は3760、ピークトップ
分子量は11950であった。

15 [比較トナーバインダーの合成]

(X 1-3) を (CX 1-3) に、(X 2-3) を (CX 2-3) に代える以
外は実施例3と同様にして、比較用トナーバインダー (CTB 3) を得た。

評価例1~4及び比較評価例1~3

20 本発明のトナーバインダー (TB 1) ~ (TB 4) 及び比較トナーバインダー
(CTB 1) ~ (CTB 3) のそれぞれについて、トナーバインダー100部、
カルナウパワックス5部及びイエロー顔料 [クラリアント (株) 製 toner
yellow HG VP 2155] 4部をヘンシェルミキサ [三井三池化工機
(株) 製 FM 10B] を用いて予備混合した後、二軸混練機 [(株) 池貝製 P
25 CM-30] で混練した。ついで超音速ジェット粉砕機ラボジェット [日本ニュー
マチック工業 (株) 製] を用いて微粉砕した後、気流分級機 [日本ニューマ
チック工業 (株) 製 MDS-I] で分級し粒径D50が8μmのトナー粒子を得
た。ついで、トナー粒子100部にコロイダルシリカ [アエロジルR 972 : 日
本アエロジル (株) 製] 0.5部をサンプルミルにて混合して、トナー (T 1)

～(T4)及び比較トナー(CT1)～(CT3)を得た。

以下の評価方法により評価した結果を表1に示す。

[評価方法]

①光沢発現温度(GLOSS)

- 5 トナー30部とフェライトキャリア(F-150;パウダーテック社製)80部を均一混合し、評価用の二成分現像剤とした。該現像剤を用い市販複写機(AR5030;シャープ製)で現像した未定着画像を、市販プリンター(LBP2160;キヤノン製)の定着ユニットを改造し熱ローラー温度を可変にした定着機でプロセススピード120mm/secで定着した。市販光沢計(MURAKAMI COLOR RESEARCH LABORATORY製 gm x-202-60型)を用い、定着画像の60°光沢が10%以上となる定着ローラー温度をもって光沢発現温度とした。

②ホットオフセット発生温度(HOT)

- 15 上記GLOSSと同様に定着評価し、定着画像へのホットオフセットの有無を目視評価した。ホットオフセットが発生した定着ローラー温度をもってホットオフセット発生温度とした。

③色調

- 20 上記GLOSSと同様にして、定着ローラー温度170℃でOHPフィルム上に定着し、オーバーヘッドプロジェクターにて定着画像を透写し、その色調を目視判定した。

判定基準 ○: 鮮やかな黄色
 △: わずかにくすんだ黄色
 ×: くすんでいる

④トナー流動性

- 25 ホソカワミクロン製パウダーテスターでトナーの静かさ密度を測定し、トナー流動性を下記基準で判定した。△以上が実用範囲である。

静かさ密度	36g/100ml以上	:	トナー流動性	○
	33~36	:		○△
	30~33	:		△

29

27~30 : Δ×
27未満 : ×

⑤感光体汚れ

上記①で作成した現像剤を、10℃・40%R. H. の低温低湿環境下で、8
5 時間以上調湿した。同環境下において該現像剤を用い市販複写機（AR503
0：シャープ製）で3000枚コピーした時の感光体汚れ具合と、転写された画
像の画質を観察した。

判定基準

- ◎：感光体のトナー汚れはなく、画質も良好
10 ○：感光体に微量のトナーの付着があるものの、
画質低下（白地汚れ）はほとんど無し
△：感光体に微量のトナーの付着があり、
画質低下（白地汚れ）も観察された
×：感光体へのトナーの付着が多く、
15 白地汚れに加え、画像に白スジが入るなど画質低下が顕著

表1

		トナー	GLOSS (°C)	HOT (°C)	色調	流動性	感光体汚れ	TBT含量
20	評価例1	(T1)	130	200以上	○	○	◎	—
	評価例2	(T2)	130	200以上	○	○	◎	—
	評価例3	(T3)	130	200以上	○	○	○	<0.01ppm
	評価例4	(T4)	130	200以上	○	○	○	<0.01ppm
25	比較評価例1	(CT1)	128	200以上	×	×	○	—
	比較評価例2	(CT2)	130	145	△	×	×	0.07ppm
	比較評価例3	(CT3)	135	200以上	○	○	×	0.84ppm

表1から本発明のトナーバインダーを使用したトナーは、低温低湿度下にお

いても安定した画質を有しており、かつ従来のトナーバインダーからなるトナーより色調に優れていることが分かる。また、本発明で使用する重縮合触媒は、公知のチタン系触媒（チタンテトラグリコキシド、チタンテトラブトキシド）より触媒活性に優れることが分かる。

5

<モノクロトナーでの評価1>

実施例5

[変性ポリエステル樹脂の合成]

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールA・PO
10 2モル付加物549部、ビスフェノールA・PO3モル付加物20部、ビスフェ
ノールAエチレンオキサイド2モル付加物133部、フェノールノボラック（平
均重合度約5）のEO5モル付加物10部、テレフタル酸252部、イソフタル
酸19部、無水トリメリット酸10部及び重縮合触媒としてチタンアセチルアセ
トナート2部を入れ、230℃で窒素気流下に生成する水を留去しながら10時
15 間反応させた。次いで5～20mmHgの減圧下に反応させ、酸価が2以下にな
るまで反応させた。次いで無水トリメリット酸50部を加え、常圧下で1時間反
応させた後、20～40mmHgの減圧下で反応させ軟化点が105℃になった
時点で、ビスフェノールAジグリシジルエーテル20部を加え、軟化点150℃
で取り出し、室温まで冷却後、粉碎して変性ポリエステル樹脂（Y1-1）を得
20 た。

（Y1-1）の軟化点は150℃、酸価は53、水酸基価は17、Tgは74℃、数平均分子量は1800、ピークトップ分子量は6700、THF不溶分は33%であり、これをトナーバインダー（TB5）として使用した。

25 実施例6

[変性ポリエステル樹脂の合成]

重縮合触媒をマレイン酸チタニルカリウム2部に代える以外は実施例5の（Y1-1）と同様に反応させ、軟化点150℃で取り出し、室温まで冷却後粉碎して変性ポリエステル樹脂（Y1-2）を得た。

(Y1-2)の軟化点は150℃、酸価は51、水酸基価は16、T_gは74℃、数平均分子量は1940、ピークトップ分子量は6630、THF不溶分は35%であり、これをトナーバインダー(TB6)として使用した。

5 実施例7

[非線状ポリエステル樹脂の合成]

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールA・PO
2モル付加物132部、ビスフェノールA・PO3モル付加物371部、ビスフ
エノールA・EO2モル付加物20部、フェノールノボラック（平均重合度約
10 5）のPO5モル付加物125部、テレフタル酸201部、無水マレイン酸25
部、ジメチルテレフタル酸エステル35部及び重縮合触媒としてシュウ酸チタニ
ルカリウム1.5部を入れ、230℃で窒素気流下に生成する水を留去しながら
10時間反応させた。次いで5~20mmHgの減圧下に反応させ、酸価が2以
下になった時点で180℃に冷却し、無水トリメリット酸65部を加え、常圧密
15 閉下2時間反応後取り出し、室温まで冷却後、粉碎し非線状ポリエステル樹脂
(X2-5)を得た。

非線状ポリエステル樹脂(X2-5)の軟化点は142℃、酸価は30、水酸
基価は17、T_gは57℃、数平均分子量は1380、ピークトップ分子量は4
150、THF不溶分は26%であり、これをトナーバインダー(TB7)とし
20 て使用した。

実施例8

[非線状ポリエステル樹脂の合成]

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールA・PO
25 2モル付加物410部、ビスフェノールA・PO3モル付加物270部、テレフ
タル酸110部、イソフタル酸125部、無水マレイン酸15部及び重縮合触媒
としてシュウ酸チタニルカリウム2部を入れ、220℃で窒素気流下に生成する
水を留去しながら10時間反応させた。次いで5~20mmHgの減圧下に反応
させ、酸価が2以下になった時点で180℃に冷却し、無水トリメリット酸25

部を加え、常圧密閉下2時間反応後取り出し、室温まで冷却後粉碎し非線状ポリエステル樹脂(X2-6)を得た。

(X2-6)は、THF不溶分を含有しておらず、その酸価は18、水酸基価は35、Tgは61℃、数平均分子量は1990、ピークトップ分子量は5310であった。

[変性ポリエステル樹脂の合成]

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールA・EO 2モル付加物317部、ビスフェノールA・PO2モル付加物57部、ビスフェノールA・PO3モル付加物298部、フェノールノボラック(平均重合度約 10 5)のPO5モル付加物75部、イソフタル酸30部、テレフタル酸157部、無水マレイン酸27部及び重縮合触媒としてシュウ酸チタニルカリウム1.5部を入れ、230℃で窒素気流下に生成する水を留去しながら10時間反応させた。次いで5~20mmHgの減圧下に反応させ、酸価が2以下になった時点で180℃に冷却し、次いで無水トリメリット酸68部を加え、常圧下で1時間反応させた後、20~40mmHgの減圧下で反応させ軟化点が120℃になった時点で、ビスフェノールAジグリシジルエーテル25部を加え、軟化点155℃で取り出し、室温まで冷却後、粉碎し変性ポリエステル樹脂(Y1-3)を得た。

(Y1-3)の軟化点は155℃、酸価は10、水酸基価は29、Tgは58℃、数平均分子量は3120、ピークトップ分子量は6130、THF不溶分 20 は36%であった。

[トナーバインダーの合成]

(X2-6)500部と(Y1-3)500部をコンティニアスニーダーにて、ジャケット温度150℃、滞留時間3分で熔融混合した。熔融樹脂をスチールベルト冷却機を使用して、4分間で30℃まで冷却後粉碎して本発明のトナーバインダー(TB8)を得た。 25

実施例9

[非線状ポリエステル樹脂の合成]

重縮合触媒をテレフタル酸チタン2部に代える以外は実施例8の(X2-

6)と同様に反応させ、室温まで冷却後粉碎して非線状ポリエステル樹脂(X2-7)を得た。

(X2-7)は、THF不溶分を含有しておらず、その酸価は17、水酸基価は35、T_gは61℃、数平均分子量は2110、ピークトップ分子量は5450であった。

[変性ポリエステル樹脂の合成]

重縮合触媒をテレフタル酸チタン1.5部に代える以外は実施例8の(Y1-3)と同様に反応させ、室温まで冷却後粉碎して変性ポリエステル樹脂(Y1-4)を得た。

10 (Y1-4)の軟化点は155℃、酸価は9、水酸基価は28、T_gは59℃、数平均分子量は3050、ピークトップ分子量は6010、THF不溶分は38%であった。

[トナーバインダーの合成]

15 ポリエステル(X2-7)500部とポリエステル(Y1-4)500部をヘンシェルミキサーにて5分間粉体混合して本発明のトナーバインダー用樹脂(TB9)を得た。

実施例10

[変性ポリエステル樹脂の合成]

20 重縮合触媒をジブチルスズオキシド(N)2部に代える以外は実施例5の(Y1-1)と同様に反応させ、軟化点145℃で取り出し、室温まで冷却後粉碎して変性ポリエステル樹脂(Y1-5)を得た。

(Y1-5)のTBT含有量は0.01ppm未満、軟化点は151℃、酸価は54、水酸基価は17、T_gは73℃、数平均分子量は2100、ピークトップ分子量は6500、THF不溶分は34%であり、これをトナーバインダー(TB10)として使用した。

25

実施例11

[非線状ポリエステル樹脂の合成]

重縮合触媒をジブチルスズオキシド (N) 2部に代える以外は実施例8の (X2-6) と同様に反応させ、室温まで冷却後粉碎して非線状ポリエステル樹脂 (X2-8) を得た。

- 5 (X2-8) のTBT含有量は0.01ppm未満、THF不溶分を含有しておらず、その酸価は18、水酸基価は33、Tgは62℃、数平均分子量は2100、ピークトップ分子量は5400であった。

[変性ポリエステルの合成]

- 10 重縮合触媒をジブチルスズオキシド (Q) 2部に代える以外は実施例8の (Y1-3) と同様に反応させ、軟化点148℃で取り出し、室温まで冷却後粉碎して変性ポリエステル樹脂 (Y1-6) を得た。

(Y1-6) のTBT含有量は0.13ppm、軟化点は153℃、酸価は9、水酸基価は31、Tgは58℃、数平均分子量は3100、ピークトップ分子量は6100、THF不溶分は33%であった。

[トナーバインダーの合成]

- 15 (X2-8) 500部と (Y1-6) 500部をコンティニアスニーダーにて、ジャケット温度150℃、滞留時間3分で熔融混合した。熔融樹脂をスチールベルト冷却機を使用して、4分間で30℃まで冷却後粉碎して本発明のトナーバインダー (TB11) を得た。

20 比較例4

[比較用変性ポリエステルの合成]

重縮合触媒をジブチルスズオキシド (P) 2部に代える以外は実施例5 (Y1-1) と同様に反応させて比較用変性ポリエステル樹脂 (CY-1) を得た。

- 25 (CY-1) のTBT含有量は0.91ppm、軟化点は150℃、酸価は54、水酸基価は16、Tgは74℃、数平均分子量は1820、ピークトップ分子量は6600、THF不溶分は34%であり、これをトナーバインダー (CTB4) として使用した。

評価例5～11及び比較評価例4

- 本発明のトナーバインダー (TB5) ~ (TB11) 及び比較トナーバインダー (CTB4) のそれぞれについて、トナーバインダー100部、カーボンブラックMA-100 [三菱化学 (株) 製] 8部、カルナウバワックス5部、荷電制御剤T-77 (保土谷化学製) 1部をヘンシェルミキサ [三井三池化工機 (株) 製FM10B] を用いて予備混合した後、二軸混練機 [(株) 池貝製 PCM-30] で混練した。ついで超音速ジェット粉砕機ラボジェット [日本ニューマチック工業 (株) 製] を用いて微粉砕した後、気流分級機 [日本ニューマチック工業 (株) 製 MDS-I] で分級し粒径D50が9 μ mのトナー粒子を得た。ついで、トナー粒子100部にコロイダルシリカ [アエロジルR972 : 日本アエロジル (株) 製] 0.3部をサンプルミルにて混合して、トナー (T5) ~ (T11) 及び比較トナー (CT4) を得た。

以下の評価方法により評価した結果を表2に示す。

[評価方法]

①最低定着温度 (MFT)

- トナー30部とフェライトキャリア (F-150 ; パウダーテック社製) 800部を均一混合し、評価用の二成分現像剤とした。該現像剤を用い市販複写機 (AR5030 ; シャープ製) で現像した未定着画像を、市販複写機 (SF8400A ; シャープ製) の定着ユニットを改造し熱ローラー温度を可変にした定着機でプロセススピード145mm/secで定着した。定着画像をパットで擦った後の画像濃度の残存率が70%以上となる定着ロール温度をもって最低定着温度とした。

②ホットオフセット発生温度 (HOT)

- 上記MFTと同様に定着評価し、定着画像へのホットオフセットの有無を目視評価した。ホットオフセットが発生した定着ロール温度をもってホットオフセット発生温度とした。

③顔料分散性

トナーの誘電正接 ($\tan \delta$) を測定し、これを顔料分散性の指標とした。

判定基準 ○ : $\tan \delta$: 10以下

△ : $\tan \delta$: 10~30

36

 $\times : \tan \delta : 30$ 以上

誘電正接測定条件

装置 : 安藤電気 (株) 製 TR-1100型誘電体損測定装置

電極 : 安藤電気 (株) 製 SE-43型 粉体電極

5 測定周波数 : 1 kHz

④感光体汚れ

上記①で作成した現像剤を、 $10^{\circ}\text{C} \cdot 40\% \text{R. H.}$ の低温低湿環境下で、8時間以上調湿した。同環境下において該現像剤を用い市販複写機 (AR5030 : シャープ製) で3000枚コピーした時の感光体汚れ具合と、転写された画

10 像の画質を観察した。

判定基準

◎ : 感光体のトナー汚れはなく、画質も良好

○ : 感光体に微量のトナーの付着があるものの、

画質低下 (白地汚れ) はほとんど無し

15 △ : 感光体に微量のトナーの付着があり、

画質低下 (白地汚れ) も観察された

× : 感光体へのトナーの付着が多く、

白地汚れに加え、画像に白スジが入るなど画質低下が顕著

20

25

表 2

	トナー	MFT (℃)	HOT (℃)	顔料分散性	感光体汚れ	TBT含量	
5	評価例5	(T5)	140	225	○	○	—
	評価例6	(T6)	140	230	○	○	—
	評価例7	(T7)	135	225	○	◎	—
	評価例8	(T8)	130	230	○	◎	—
	評価例9	(T9)	130	230	○	◎	—
10	評価例10	(T10)	135	225	○	○	<0.01ppm
	評価例11	(T11)	135	225	○	○	0.05ppm
	比較評価例4	(CT4)	140	225	○	△	0.82ppm

表2から本発明のトナーバインダーを使用したトナーは、従来のトナーバインダーからなるトナーに比べ、低温低湿度下においても安定した画質を有しており、かつ定着特性、顔料分散性においても、同等若しくはそれ以上の性能を有することが分かる。

<モノクロトナーでの評価2>

20 実施例12

[変性ポリエステル樹脂の合成]

重縮合触媒をモノブチルスズオキシド2部に代える以外は実施例5（Y1-1）と同様に反応させて、変性ポリエステル樹脂（Y1-7）を得た。

（Y1-7）の酸価は54、水酸基価は17、T_gは74℃、数平均分子量は25 1850、ピークトップ分子量は6750、THF不溶分は33%、TBT含有量は0.01ppm未満であり、これをトナーバインダー（TB12）として使用した。

実施例13

[非線状ポリエステル樹脂の合成]

重縮合触媒をジオクチルスズオキシド2部に代える以外は実施例7 (X2-5)と同様に反応させて、非線状ポリエステル樹脂 (X2-9)を得た。

- 5 非線状ポリエステル樹脂 (X2-9)の軟化点は145℃、酸価は28、水酸基価は16、T_gは58℃、数平均分子量は1480、THF不溶分は26%、TBT含有量は0.01ppm未満であり、これをトナーバインダー (TB13)として使用した。

実施例14

10 [非線状ポリエステル樹脂の合成]

重縮合触媒をモノブチルスズオキシド2部に代える以外は実施例8の (X2-6)と同様に反応させて、非線状ポリエステル樹脂 (X2-10)を得た。

- (X2-10)は、THF不溶分を含有しておらず、その酸価は18、水酸基価は34、T_gは61℃、数平均分子量は2010、ピーク分子量は5450、
15 TBT含有量は0.01%未満であった。

[変性ポリエステル樹脂の合成]

重縮合触媒をジオクチルスズオキシド2.5部に代える以外は実施例8の (Y1-3)と同様に反応させて、変性ポリエステル樹脂 (Y1-8)を得た。

- (Y1-8)の酸価は11、水酸基価は29、T_gは58℃、数平均分子量は
20 3150、ピークトップ分子量は6050、THF不溶分は3.4%、TBT含有量は0.01%未満であった。

[トナーバインダーの合成]

- (X2-10)500部、(Y1-8)500部及びフィッシャートロブシュワックス (パラフrint H1)50部をコンティニアスニーダーにて、ジャケット
25 ト温度150℃、滞留時間3分で熔融混合した。熔融樹脂をスチールベルト冷却機を使用して、4分間で30℃まで冷却後粉碎して本発明のトナーバインダー (TB14)を得た。

比較例5

[比較用非線状ポリエステル樹脂の合成]

重縮合触媒をチタンテトラグリコキシド2部に代える以外は実施例7の(X2-5)と同様に反応させた。反応が遅かったため常圧下で16時間、減圧下で18時間させたが酸価は6であった。180℃に冷却し、無水トリメリット酸65部を加え、常圧密閉下2時間反応後取り出し、室温まで冷却後、粉碎し比較用非線状ポリエステル樹脂(CX2-4)を得た。

(CX2-4)の軟化点は131℃、酸価は33、水酸基価は22、T_gは51℃、数平均分子量は1250、ピークトップ分子量は3570、THF不溶分は17%であり、これを比較トナーバインダー(CTB5)として使用した。

10

評価例12、13及び比較評価例5

本発明のトナーバインダー(TB12)、(TB13)及び比較トナーバインダー(CTB5)それぞれについて、トナーバインダー100部、カーボンブラックMA-100〔三菱化学(株)製〕8部、フィッシャートロブシュワックス(パラフrint H1)5部、荷電制御剤T-77(保土谷化学製)1部をヘンシェルミキサ〔三井三池化工機(株)製FM10B〕を用いて予備混合した後、二軸混練機〔(株)池貝製PCM-30〕で混練した。ついで超音速ジェット粉碎機ラボジェット〔日本ニューマチック工業(株)製〕を用いて微粉碎した後、気流分級機〔日本ニューマチック工業(株)製MDS-I〕で分級し粒径D50が9μmのトナー粒子を得た。ついで、トナー粒子100部にコロイダルシリカ〔アエロジルR972:日本アエロジル(株)製〕0.3部をサンプルミルにて混合して、トナー(T12)、(T13)及び比較トナー(CT5)を得た。

15
20

評価例14

25 本発明のトナーバインダー(TB14)を用いて、フィッシャートロブシュワックスを加えない以外は評価例12と同様にして、トナー(T14)を得た。

前述の評価方法により(T12)~(T14)及び(CT5)を評価した結果を表3に示す。

表 3

	トナー	MFT (°C)	HOT (°C)	顔料分散性	感光体汚れ	TBT含量
評価例12	(T12)	140	≥230	○	○	<0.01ppm
評価例13	(T13)	135	225	○	○	<0.01ppm
評価例14	(T14)	130	225	○	○	<0.01ppm
比較評価例5	(CT5)	135	150	×	△	—

- 10 表3から本発明のトナーバインダーを使用したトナーは、低温低湿度下においても安定した画質が得られ、かつ優れた耐ホットオフセット性及び顔料分散性を有することが分かる。

産業上の利用の可能性

- 15 本発明のトナーバインダーは以下の効果を奏する。
1. 低温低湿下でも安定した画質が得られる。
 2. 低温定着性と耐ホットオフセット性のいずれにも優れる。
 3. 着色が少なく、カラートナーにした場合の色調に優れる。
 4. 流動性、顔料分散性に優れ、帯電特性に優れる。
- 20 5. 内分泌攪乱作用が疑われるトリブチルスズ化合物を全く含有しないか、ごく少量含有する触媒を用いるため、環境への影響が小さい。

請求の範囲

1. 重縮合ポリエステル樹脂からなる静電荷像現像用トナーバインダーであって、該ポリエステル樹脂が、ハロゲン化チタン (A 1)、チタンジケトンエノレート (A 2)、カルボン酸チタン (A 3)、カルボン酸チタニル (A 4)、及びカルボン酸チタニル塩 (A 5) からなる群より選ばれる少なくとも1種のチタン含有触媒 (A) の存在下に形成されてなるものであることを特徴とする静電荷像現像用トナーバインダー。
- 10 2. チタンジケトンエノレート (A 2) がチタンアセチルアセトナートである請求項1記載の静電荷像現像用トナーバインダー。
3. カルボン酸チタン (A 3) が芳香族カルボン酸チタンである請求項1記載の静電荷像現像用トナーバインダー。
- 15 4. カルボン酸チタニル塩 (A 5) がマレイン酸チタニル塩又はシュウ酸チタニル塩である請求項1記載の静電荷像現像用トナーバインダー。
5. 重縮合ポリエステル樹脂からなる静電荷像現像用トナーバインダーであって、該ポリエステル樹脂が、ジオクチルスズオキシド (B 1)、モノブチルスズオキシド (B 2)、及びジブチルスズオキシド (B 3) からなる群より選ばれる少なくとも1種のスズ含有触媒 (B) の存在下に形成されてなるものであり、ジブチルスズオキシド (B 3) 中のトリブチルスズ化合物の含有量が250 ppm以下であることを特徴とする静電荷像現像用トナーバインダー。
- 20 6. スズ含有触媒 (B) がモノブチルスズオキシド (B 2) 又はジブチルスズオキシド (B 3) であり、該ポリエステル樹脂中のトリブチルスズ化合物の含有量が0.6 ppm以下である請求項5記載の静電荷像現像用トナーバインダー。
- 25

7. 該ポリエステル樹脂の少なくとも一部がポリエポキシド (C) で変性されてなるものである請求項1又は5記載の静電荷像現像用トナーバインダー。

5 8. さらに、カルナウバワックス、フィッシャートロブシュワックス、パラフィンワックス及びポリオレフィンワックスからなる群より選ばれる少なくとも1種の離型剤を含有する請求項1又は5記載の静電荷像現像用トナーバインダー。

9. さらに、荷電制御剤を含有する請求項1又は5記載の静電荷像現像用トナーバインダー。

10

15

20

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/02393

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G03G9/087, C08G63/85

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G03G9/087, C08G63/85

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 56-118418 A (Mitsubishi Chemical Industries Ltd.), 17 September, 1981 (17.09.81), Page 3, lower left column, lines 9 to 15 (Family: none)	1, 2
Y	JP 2000-191758 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 11 July, 2000 (11.07.00), Par. No. [0013] (Family: none)	1, 2, 4
Y	JP 6-248062 A (Teijin Ltd.), 06 September, 1994 (06.09.94), Par. No. [0015] (Family: none)	1, 4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 June, 2003 (09.06.03)

Date of mailing of the international search report
08 July, 2003 (08.07.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/02393

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-114887 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 24 April, 2001 (24.04.01), Par. No. [0014] (Family: none)	1, 3, 4
Y	JP 2001-172373 A (Toyobo Co., Ltd.), 26 June, 2001 (26.06.01), Par. No. [0020] (Family: none)	1, 3, 4
Y	JP 11-60703 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 05 March, 1999 (05.03.99), Par. Nos. [0021], [0029], [0030] (Family: none)	1-9
Y	JP 2001-117268 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 27 April, 2001 (27.04.01), Par. Nos. [0048], [0049], [0060], [0061] (Family: none)	1-9
Y	JP 5-230201 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 07 September, 1993 (07.09.93), Par. No. [0012] (Family: none)	5, 6
Y	JP 7-82355 A (Toray Industries, Inc.), 28 March, 1995 (28.03.95), Par. No. [0015] (Family: none)	5, 6
Y	JP 10-316749 A (Polyplastics Co., Ltd.), 02 December, 1998 (02.12.98), Par. No. [0005] (Family: none)	5, 6
Y	JP 5-323664 A (Bando Chemical Industries, Ltd.), 07 December, 1993 (07.12.93), Par. No. [0053] (Family: none)	7
Y	JP 7-114204 A (Kyocera Corp.), 02 May, 1995 (02.05.95), Claim 1 (Family: none)	8
Y	JP 10-307419 A (Ricoh Co., Ltd.), 17 November, 1998 (17.11.98), Claim 9 (Family: none)	8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/02393

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The technical feature of claim 1 resides in a toner binder for electrostatic image development which comprises a polyester resin synthesized by polycondensation in the presence of "a titanium catalyst (A)." Claims 5 and 6 include no statement concerning this technical feature. Consequently, they have no matter common with claim 1.

Therefore, no technical relationship in the meaning of Rule 13 of the Regulations under the PCT can be found between claim 1 and claims 5 and 6. These claims cannot be considered to comply with the requirement of unity of invention.

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03G9/087, C08G63/85

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03G9/087, C08G63/85

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 56-118418 A (三菱化成工業株式会社) 198 1. 09. 17, 第3頁左下欄第9~15行 (ファミリーなし)	1, 2
Y	JP 2000-191758 A (三菱化学株式会社) 200 0. 07. 11, 【0013】 (ファミリーなし)	1, 2, 4
Y	JP 6-248062 A (帝人株式会社) 1994. 09. 0 6, 【0015】 (ファミリーなし)	1, 4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09. 06. 03

国際調査報告の発送日

08.07. 03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

福田 由紀

2H

9112

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-114887 A (三菱化学株式会社) 200 1. 04. 24, 【0014】 (ファミリーなし)	1, 3, 4
Y	JP 2001-172373 A (東洋紡績株式会社) 200 1. 06. 26, 【0020】 (ファミリーなし)	1, 3, 4
Y	JP 11-60703 A (三菱レイヨン株式会社) 1999. 03. 05, 【0021】, 【0029】, 【0030】 (ファミ リーなし)	1~9
Y	JP 2001-117268 A (富士ゼロックス株式会社) 2 001. 04. 27, 【0048】, 【0049】, 【006 0】, 【0061】 (ファミリーなし)	1~9
Y	JP 5-230201 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1 993. 09. 07, 【0012】 (ファミリーなし)	5, 6
Y	JP 7-82355 A (東レ株式会社) 1995. 03. 2 8, 【0015】 (ファミリーなし)	5, 6
Y	JP 10-316749 A (ポリプラスチックス株式会社) 1 998. 12. 02, 【0005】 (ファミリーなし)	5, 6
Y	JP 5-323664 A (バンドー化学株式会社) 1993. 12. 07, 【0053】 (ファミリーなし)	7
Y	JP 7-114204 A (京セラ株式会社) 1995. 05. 02, 【請求項1】 (ファミリーなし)	8
Y	JP 10-307419 A (株式会社リコー) 1998. 1 1. 17, 【請求項9】 (ファミリーなし)	8

第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1の技術的特徴は、「チタン含有触媒(A)」の存在下に形成される重縮合ポリエステル樹脂からなる静電荷像現像用トナーバインダーであるが、請求の範囲5, 6には、これら技術的特徴が記載されておらず、請求の範囲1との間に共通の事項がない。よって、請求の範囲1と請求の範囲5, 6との間にPCT規則13の意味における技術的な関連を見いだすことができず、発明の単一性があるとは認められない。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。